

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	Format		
<input checked="" type="checkbox"/> Clear Selections	Print/Save Selected	Send Results	Display Selected Free

1. ☐ 4/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010058017

WPI Acc No: 1994-325728/199441

XRAM Acc No: C94-148113

Aq. hair dye compsn. - contains sodium chlorite, water soluble copper, iron, manganese and/or cobalt salt or a chelate of the salt and an oxidative hair dye precursor

Patent Assignee: BRISTOL-MYERS SQUIBB CO (BRIM ); CLAIROL INC (CLAI )

Inventor: CHAN A; PROTA G; WENKE G; PROTA C

Number of Countries: 008 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 621029	A1	19941026	EP 94302749	A	19940419	199441 B
US 5368610	A	19941129	US 9349708	A	19930420	199502
CA 2121623	A	19941021	CA 2121623	A	19940419	199503
JP 7002637	A	19950106	JP 94117332	A	19940420	199511

Priority Applications (No Type Date): US 9349708 A 19930420

Cited Patents: DE 2028818; EP 342034; EP 399746; GB 2132642; US 5100436

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 621029	A1 E	24	A61K-007/13	

Designated States (Regional): DE FR GB IT SE

US 5368610	A	13
------------	---	----

JP 7002637	A	15
------------	---	----

CA 2121623	A	A61K-007/13
------------	---	-------------

Abstract (Basic): EP 621029 A

An aq. hair dye compsn. contains 0.05-20 wt.% sodium chlorite, 0.001-5 wt.% of a water soluble C, Fe, Mn or Co salt, and/or chelate of the salt and an oxidative hair dye precursor which will oxidise to form a tinctorially effective amt. of hair dye. Also claimed is a package contg. the hair dye components in separate containers and method of permanently dyeing hair, using the compsn..

USE -Used as an hair dye composition.

ADVANTAGE- The desired hair colour can be attained in a shorter period of time (5-10 min.) compared to use of chlorite without a metal salt of prior art. Chlorite salts, do not bleach or cause other oxidative damage to human hair as does H2O2. The colouring of the hair can be performed at a pH of 6-9, although some variation is possible, rather than strongly basic conditions, associated with the use of H2O2 ammonium-amine combinations. The amt. of the oxidising agent employed may be as much as 80% less than required when the reaction is conducted in the absence of metals.

Dwg. 0/0

Title Terms: AQUEOUS; HAIR; DYE; COMPOSITION; CONTAIN; SODIUM; CHLORITE; WATER; SOLUBLE; COPPER; IRON; MANGANESE; COBALT; SALT; CHELATE; SALT; OXIDATION; HAIR; DYE; PRECURSOR

Derwent Class: D21; P24

International Patent Class (Main): A61K-007/13

International Patent Class (Additional): A45D-019/00

File Segment: CPI; EngPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-2637

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 6 1 K 7/13

8615-4C

審査請求 未請求 請求項の数19 書面 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平6-117332

(22) 出願日 平成6年(1994)4月20日

(31) 優先権主張番号 049, 708

(32) 優先日 1993年4月20日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 391015708

ブリストル・マイヤーズ スクイブ カン  
パニー

BRISTOL-MYERS SQUIB  
B COMPANY

アメリカ合衆国ニューヨーク州 10154

ニューヨーク パーク アベニュー 345

(72) 発明者 アレキサンダー チャン

アメリカ合衆国ニューヨーク州 11501

ミネオラ ジェローム アベニュー 20

(74) 代理人 弁理士 斉藤 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 毛染めにおける酸化剤としての亜塩素酸塩とともに金属塩及びキレートの使用

(57) 【要約】

【目的】 毛を染める組成物、方法及びキットを提供する。

【構成】 約0.05-20重量%の亜塩素酸ナトリウム、約0.001-5重量%の水溶性の銅、鉄、マンガン又はコバルト塩、該塩のキレート又はそれらの混合物、並びに酸化して着色に有効な量の毛染め剤を形成する量の酸化性毛染め剤プレカーサーを含む水性の毛染め組成物に関し、さらにこの毛染め組成物を使用する毛染めの方法及びキットに関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 約 0.05 - 20 重量%の亜塩素酸ナトリウム、約 0.001 - 5 重量%の水溶性の銅、鉄、マンガンを又はコバルト塩、該塩のキレート又はそれらの混合物、並びに酸化して着色に有効な量の毛染め剤を形成する量の酸化性毛染め剤プレカーサーを含む水性の毛染め組成物。

【請求項 2】 毛染め剤プレカーサーは、酸化性一次中間体、酸化性一次中間体及びカップラー、ジヒドロキシインドール又は酸化してメラミンを形成するそのアナログを含む混合物、並びにジヒドロキシインドール又は酸化してメラミンを形成するそのアナログと一緒に酸化性一次中間体及びカップラーを含む混合物よりなる群から選択される請求項 1 の組成物。

【請求項 3】 亜塩素酸アルカリ金属塩は、0.1 - 6 重量%であり、そして塩の量は、0.01 - 1 重量%である請求項 1 又は 2 の組成物。

【請求項 4】 酸化性毛染め剤プレカーサーは、0.1 - 10 重量%の量で存在する請求項 3 の組成物。

【請求項 5】 亜塩素酸ナトリウムを含む第一の水性組成物、並びに酸化可能で着色に有効な量の毛染め剤を形成する量の毛染め剤プレカーサー、水溶性銅、鉄、マンガンを又はコバルトの塩、該塩のキレート又はこれらの混合物を含む第二の水性組成物を別々の容器に含むパッケージであり、前記の第一の組成物又は前記の第二の組成物の何れかに存在するか、又は別に第三の組成物として別の容器でパッケージに存在し、該組成物は、別々に又は該組成物の少なくとも 2 種の混合物として毛への適用に適合され、第一の組成物中の亜塩素酸ナトリウムの量、第二の組成物中の酸化性毛染め剤プレカーサーの量及び第一、第二又は第三の組成物中の金属塩、該塩のキレート又はこれらの混合物の量は、毛に適用されるとき、亜塩素酸塩の濃度が約 0.05 - 20 % であり、酸化性毛染め剤プレカーサーの濃度が約 0.1 - 10 % であり、そして金属塩、該塩のキレート又はこれらの混合物の濃度が 0.001 - 5 % である (% は重量に基づく) ことを満たすパッケージ。

【請求項 6】 毛染め剤プレカーサーは、酸化性一次中間体、酸化性一次中間体及びカップラー、ジヒドロキシインドール又は酸化してメラミンを形成するそのアナログを含む混合物、並びにジヒドロキシインドール又は酸化してメラミンを形成するそのアナログと一緒に酸化性一次中間体及びカップラーを含む混合物よりなる群から選択される請求項 5 のパッケージ。

【請求項 7】 毛に適用されるとき亜塩素酸ナトリウムの濃度は、0.1 - 6 % であり、毛に適用されるとき金属塩の濃度は、0.01 - 1 % であり、毛に適用されるとき酸化性毛染め剤プレカーサーの濃度は、0.1 - 5 % である請求項 5 又は 6 のパッケージ。

【請求項 8】 金属塩は、第三の組成物中に存在する請求

項 4 のパッケージ。

【請求項 9】 金属塩は、第二の組成物中に存在する請求項 4 のパッケージ。

【請求項 10】 (a) 約 0.05 - 約 20 重量%の亜塩素酸ナトリウム、約 0.001 - 5 重量%の水溶性の銅、鉄、マンガンを又はコバルト塩、該塩のキレート又はそれらの混合物、並びに酸化して着色に有効な量の毛染め剤を形成する量の毛染め剤プレカーサーを含む水性の組成物を毛と接触させることよりなる恒久的に毛を染める方法。

【請求項 11】 毛染め剤プレカーサーは、酸化性一次中間体、酸化性一次中間体及びカップラー、ジヒドロキシインドール又は酸化してメラミンを形成するそのアナログを含む混合物、並びにジヒドロキシインドール又は酸化してメラミンを形成するそのアナログと一緒に酸化性一次中間体及びカップラーを含む混合物よりなる群から選択される請求項 10 の方法。

【請求項 12】 毛染め剤プレカーサーは、一次中間体及びカップラーの混合物である請求項 10 の方法。

【請求項 13】 毛染め剤プレカーサーは、酸化してメラミンを形成するジヒドロキシインドール又はそのアナログである請求項 10 の方法。

【請求項 14】 亜塩素酸ナトリウムの量は、0.1 - 6 % であり、金属塩の量は、0.01 - 1 % であり、酸化性毛染め剤プレカーサーの量は、0.1 - 5 % である (組成物の重量に基づく) 請求項 10 - 13 の何れか一つの項の方法。

【請求項 15】 (a) 酸化して着色に有効な量の毛染め剤を形成する量の毛染め剤プレカーサーを含み、そして任意に (i) 0.05 - 20 重量%の亜塩素酸ナトリウム又は (i i) 0.001 - 5 重量%の水溶性の銅、鉄、マンガンを又はコバルト塩、該塩のキレート又はそれらの混合物の何れかを含む第一の水性の組成物を毛と接触させ、そして (b) (i) 0.001 - 5 重量%の水溶性の銅、鉄、マンガンを又はコバルト塩、該塩のキレート又はそれらの混合物、(i i) 0.05 - 20 重量%の亜塩素酸ナトリウム、又は (i i i) 0.05 - 20 重量%の亜塩素酸ナトリウム及び 0.001 - 5 重量%の前記の水溶性の塩、該塩のキレート又はそれらの混合物を含む第二の水性の組成物を毛と接触させ、(c) 但し、酸化剤を含む水性組成物が最後に適用され、そして組成物 (a) が任意の量を含むとき、他の任意の成分が、そのケースに応じて組成物 (b) (i) 又は (b) (i i) により提供されることよりなる恒久的に毛を染める方法。

【請求項 16】 毛染め剤プレカーサーは、酸化性一次中間体、酸化性一次中間体及びカップラー、ジヒドロキシインドール又は酸化してメラミンを形成するそのアナログを含む混合物、並びにジヒドロキシインドール又は酸化してメラミンを形成するそのアナログとともに酸化性

一次中間体及びカップラーを含む混合物よりなる群から選択される請求項15の方法。

【請求項17】毛染め剤プレカーサーは、酸化性一次中間体及びカップラーを含む混合物である請求項15の方法。

【請求項18】毛染め剤プレカーサーは、酸化してメラミンを形成するジヒドロキシインドール又はそのアナログである請求項15の方法。

【請求項19】亜塩素酸ナトリウムは、0.1-約6%の量で存在し、金属塩は、0.01-1%の量で存在し、酸化性毛染め剤プレカーサーは、0.1-10%の量で第一の組成物中に存在する（全ての%は重量に基づく）請求項15の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、毛染めのための組成物、方法及びキットに関する。さらに特に、本発明は、選択されたレドックス金属塩、これら塩のキレート及び該塩及び／又はキレートの混合物とともに少なくとも1種の選択された亜塩素酸塩の存在下で酸化が行われる酸化可能な毛染め剤プレカーサーを使用する毛染めの方法に関する。本発明は、又毛染め法を行うための組成物に関し、そしてキットの形で売られているパッケージされた反応剤に関する。

【0002】

【従来の技術】最新の毛染めの方法は、1950年のその開始から、今日それがシャンプー及びコンディショナーに次ぐヘアケアのカテゴリー中で第三の大きな製品のタイプである点まで発展してきた。非常に多くの毛染め剤又は着色剤が、当業者により開発されてきた。これらは、直接染料、自動酸化染料、酸化染料及びメラニンへの転換によりそれらの所望の効果を達成する染料を含む。これらの後者の染料は、ジヒドロキシフェニルアラニン（DOPA）、5、6-ジヒドロキシインドール

（DHI）、及び関連化合物例えば5、6-ジヒドロキシインドールカルボン酸（DHICA）及びその低級アルキルエステル、並びにこれらの化合物のN-低級アルキル誘導体及びアシロキシアナログ例えば5、6-ジアセトキシインドール（DAI）を含む。

【0003】毛特にヒトの毛を染める最も普通に使われる方法は、酸化性染色であり、その場合、それ自体無色である、複数のアミノ及びヒドロキシ官能基を含む一般にベンゼノイド系統の芳香族化合物の混合物は、両者とも当業者に知られているカップリング反応及び酸化法により、毛の繊維の中で着色した化合物のブレンドに転換される。無色の芳香族化合物は、好適なベースの処方

ブラーとの間の酸化性カップリングにより形成される。異なる色調は、中間体及びカップラーの両者を1種より多く含む混合物を使用することにより発色する。カップラーと組み合わされて一次中間体として有用であるが、又単独で使用できる或る化合物により毛を染めることも知られている。それは、それらが、酸化剤により、又は空気への暴露によってさらに感受性の化合物のあるものにより、直接酸化されるからである。酸化された一次中間体は、未酸化一次中間体とカップリングして染めを形成できる。

【0004】毛を染める他の最近開発された方法は、適切なプレカーサーの酸化性転換によりメラミン状の顔料の形成を含む。この新規な技術を支える基本的な化学は、G. Prot aにより、Melanins and Melanogenesis, Academic Press, San Diego (1992) に詳細に論議されている。当業者により使用される主なメラニンプレカーサーは、DHI 及び例えばDHICA及びその低級アルキル及びアルカリールエステル例えばメチル、エチル及びベンジルエステルを含むそのアナログ、並びにDAIである。これらそして他のDHIアナログは、周知の条件下で酸化されてメラニンになる毛染め剤プレカーサーである。前記の化合物の全ては、適切な酸化条件下でそれらは酸化して毛染め剤又は着色剤を形成する点で、酸化性毛染め剤プレカーサーと考えられる。毛の酸化性染色は、先ず染めプレカーサーの溶液を酸化剤（通常過酸化水素又は過酸化水素を形成する塩）の溶液と混合することにより達成できることは、周知である。最後の混合物は、次に直接毛の繊維に適用される。これは、市場に存在する製品により示唆された毛を染めるための標準のやり方であるが、それは不利益を伴う。主な懸念は、染色中の毛の破壊的な損傷である。この不利を妨げるために、ドイツ特許第2028818号は、毛の金属前処理を示唆している。これは、使用者をして染色時間を短くさせる。その結果、毛への損傷は、最小にされるだろう。しかし、この処理は、過酸化物により引き起こされる毛への損傷の完全な排除には不十分である。米国特許第5100436号は、過酸化水素の生成により機能する酸化剤又は過酸化水素を利用して、毛染め剤混合物中の2、2'-ジピリジル及びo-フェナンスロリン金属イオンキレートの使用を記述している。米国特許第5032138号中で、過酸化水素の代りに亜塩素酸塩の使用を示唆している。方法は、顕著に毛の酸化性損傷を低下させる。この方法の欠点は、処理された毛の色が、弱くなり勝ちであり、長期間が従って所望の色の強度を生成するのに必要であり、そして多量のモル過剰の亜塩素酸塩を必要とすることである。そのため、当業者は、毛を損傷することなく全てのタイプの酸化性染めプレカーサーにより使用できるさらに好都合な染色法を常に求めている。本発明によれば、或るレドックス金属塩

例えば銅、鉄、マンガン、又はコバルトの塩が、毛を染めるために、亜塩素酸塩と組み合わせて使用できることが分った。これは、一方で、毛の酸化性損傷を避け、他方で、もし亜塩素酸塩が単独で使用されるときより毛のさらに強力且つ急速な着色を与える。

#### 【0005】

【発明の概要】酸化性毛染め剤ブレイカーが、選択されたレドックス金属の水溶性の塩又はキレート例えば銅、鉄、マンガン又はコバルトから形成されたものとともに亜塩素酸アルカリ金属塩を含む酸化混合物を利用して、毛染め剤に酸化されることが見出された。従って、本発明は、酸化混合物とともに選択された毛染め剤ブレイカーを含む水性毛染め組成物よりなる。それは、又これら組成物を含むパッケージ又はキットに対すると同様に毛染めに対するこれら組成物を使用する方法に関する。本発明の組成物及び方法に多くの利点が存在する。これらは、以下のものを含む。

1. 所望の毛染めは、上記の米国特許第5032138号に教示された金属塩なしに亜塩素酸塩の使用に比較して、短時間(約5-10分)で達成できる。
2. 亜塩素酸塩は、過酸化水素が行うような、ヒトの毛を漂白せず、又は他の酸化性損傷を与えない。
3. 毛の実際の着色は、或る変化は可能であるが、過酸化水素-アンモニア又はアミンの組合せの使用に伴う強い塩基性条件下よりむしろ6-9のpHで行うことができる。
4. 使用される亜塩素酸塩酸化剤の量は、反応が金属の使用なしに行われるとき必要とされるより約80%少ない。本発明のこの態様は、特に実施例23及び24に説明される。

【0006】亜塩素酸ナトリウムは、本発明の組成物に使用される好ましい亜塩素酸アルカリ金属塩である。それは、無毒であり、ラットのLD<sub>50</sub>値は、165mg/kgである。さらに、それは、カップリング反応により形成される染めを劣化させず、従って成分をさらに良く利用できる。

#### 【0007】定義

本明細書で使用されるとき、以下の用語は、論じられ又は定義された意味を有する。「恒久的」により、従来の界面活性剤を含むシャンプーによりシャンプーすることにより除去できないカラーを意味し、恒久性は、余り大きすぎて毛から除くできない分子の形成に起因する。

「メラニン」により、メラニン形成ブレイカー例えばDHIの重合により形成される合成的に由来する顔料を意味する。「酸化性毛染め剤ブレイカー」又は「毛染め剤ブレイカー」により、レドックス金属例えば銅、鉄、マンガン又はコバルトの塩、キレート、塩/キレート又はキレート/キレート混合物とともに、亜塩素酸アルカリ金属塩を含む水性組成物中で酸化できる化合物又は化合物の組合せを意味する。「処理」により、本発明

の毛染め組成物を染められるべき毛に接触させることを意味する。使用される組成物は、毛から別に形成され次に適用できる。それは、それらが毛に適用されるとき別々の反応剤を混合することにより、例えば流れが毛に適用されるとき、別々のエアゾル容器からの流れを混合することにより、形成できる。それらは、又反応剤が同時に又は連続して毛に適用されるとき、反応剤を処理されるべき毛に接触させることにより形成できる。用語「水性組成物」は、本発明の目的に有用な全ての水含有組成物を包含するものとして、その通常の一般的な意味でここで使用される。これは、単独で、又は水性媒体に溶解或は分散される他の原料とともに、水性媒体中の酸化混合物及び毛染め剤ブレイカーの真の溶液を含む。用語水性組成物は、又単独で又は他の成分とともに、酸化剤及び毛染め剤ブレイカーの全ての混合物を包含する。種々の成分は、コロイド状に分散されるか、又は単にその中で緊密に混合できる。さらに、水性組成物は、水又は追加或は補助の溶媒と一緒に水よりなる。成分の溶解性を増大するのに使用できる代表的な補助溶媒は、低級アルコール例えばエタノール、プロパノール及びイソプロパノール、カルビトール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、モノエチルエーテル、グリセリンなどを含む。用語「酸化性染め」は、毛の着色剤を形成するためのここで記載された条件下で酸化できる化合物及び化合物の混合物を含む。それは、例えば、単独で、又は1種以上のカップラー、自動酸化性染め、及びメラニン形成染め例えばDHI及びそのアナログと一緒に一次中間体を含む。「着色に有効な量」により、ヒトの毛に恒久的な色の変化を生ずる毛染め剤の品質を意味する。それは、もちろん、当業者により容易に評価される処理法及び他のファクターと同様、選択された毛染め剤ブレイカー及びその濃度により変化するだろう。ここで使用される用語「パッケージ」は、可能な限り最大の意味で使用される。それは、同じボックス又は別々のボックスであるがキットでともに売られる包装された最後の組成物の別々の成分を有する小売のパッケージを含む。それは、又別々の組成物が同じ容器で売られそしてともに使用されることを目的としているか否かに拘らず、美容室に売られるような多量の別々の組成物を含む。

【0008】本発明の組成物は、コンパートメント化パッケージ例えば米国特許第3241722及び4103772号に記載された容器から共同処理するように特に適合され、これら特許の記述は、ここに参考として引用される。これら共同処理の容器のパッケージは、従来過酸化水素染め系で使用されてきた。かかる共同処理の容器では、反応剤は、通常容器の別々のコンパートメントに貯蔵される。容器は、容器中で反応剤を混合するための手段及び反応混合物を共同処理する手段とともに構築される。混合は、一般に以下のやり方の一つにより達成

される。一つの方法は、コンパートメント中の組成物が、それらがバルブを通るに従い混合するように適合されたエアゾルパッケージ及びバルブを使用する。他の方法では、別々のコンパートメントの間にもろい仕切が設けられ、容器は、組成物が処理前に混合するように仕切を貫通するか又は破壊する機構により形成される。容器のデザインに応じて、得られる混合した組成物は、単に注ぐことにより又は任意の他の好都合な方法により、エアゾルの圧力下処理できる。これらの共同処理容器が過酸化水素系で使用されるとき、仕切を通る偶然の洩れにより、早すぎた混合の危険が常にある。その結果、戸外で生ずることを目指す染め形成反応が、閉じられた容器中で生じ、爆発の圧力を生ずる。本発明の酸化性剤が使用されるとき、染め形成反応が酸素を発生しないために、危険が少ない。染めの組合せが、本発明の組成物で有用に使用できることか、本発明の方法の記載から当業者に明らかであろう。これら組合せは、例えば、HDI又はDHIアナログと一緒にカップラーと一緒に又はそれなしの一次中間体を含む。

【0009】本発明の組成物は、生きているヒトの毛、又はかつら或は他の人口的な装置に植えられたヒトの毛の何れかに適用できる。それらは、0.001-5%、好ましくは0.01-1%のレドックス金属例えば銅、鉄、マンガン又はコバソルト塩の水溶性金属塩又はこれら塩のキレートと一緒に、着色に有効な量の混合物を含む選択された酸化性毛染め剤プレカーサー（ここではときには反応剤と呼ばれる）及び約0.05-20%、好ましくは0.1-6%の亜塩素酸アルカリ金属塩と一緒に、担体媒体通常水、又は溶解性を助けるための低級アルコール例えばエタノール又はイソプロパノールを含む水よりなるだろう。モル基準で、使用される亜塩素酸塩の量は、金属触媒の不存在下で使用される量の約20-30%に過ぎない。本発明で規定された重量%の全ては、組成物の全重量に基づく重量%である。上記の米国特許第5032138号の方法により達成された結果とは対照的に、本発明の方法は、短時間で遥かに強い色を提供する。やり方の二三の別の変化は、可能である。例えば、毛は、先ず選択された金属塩溶液により処理され、次に酸化剤及び酸化性染めプレカーサーを含む混合物により処理される。このやり方は、実施例1に説明される。別に、毛は、金属塩又はキレート剤並びに酸化性染めプレカーサーを含む混合物により最初に処理され、この処理後、毛を酸化剤の溶液中に浸漬する。このやり方は、実施例15に説明される。キレート剤のない同様なやり方は、実施例16及び17に説明される。実施例2-6、9-14及び22は、全ての成分は一つの組成物中で毛に適用される本発明の方法を説明する。

【0010】処理後の段階で発色することも可能である。この場合、染めプレカーサーは、毛中に浸透せしめられ、毛は、酸化剤及び選択された金属塩及びキレート

剤が毛に適用される前に洗浄される。複数の組成物が、処理前及び処理後の段階の前記の組合せの任意の一つで別々に使用されるとき、その個々の試薬の濃度は、全ての成分が単一の組成物に含まれる1段階方法で使用されるのと同じである。DHI又は他のメラニンプレカーサーと組み合わせられて酸化剤としての亜塩素酸アルカリ金属塩の使用は、上記の特許出願第07/875874号に記載されている。その出願の方法では、DHIのメラニンへの酸化性重合は、比較的遅い速度で生じ、それは、メラニンへの転換が生ずる前にDHIを毛に浸透させる。本発明によれば、酸化性重合速度は、非常に早くなる。従って、本発明の代表的なやり方では、毛は、先ず毛の浸透に十分な時間（通常約5-30分）メラニンプレカーサーにより処理され、次に本発明の他の反応剤により処理される。毛は、処理間に洗浄されて過剰のメラニンプレカーサーを除く。概して、第二の処理の時間は、約2-5分である。酸化性の発色は、シャンプーにより毛の着色工程を停止することが一般に望ましいので、シャンプーと有利に組み合わせられる。反応性の低いメラニンプレカーサー例えばDHICAにより、亜塩素酸塩及び金属触媒と同時に毛にプレカーサーを適用できる。本発明の毛染め製品は、酸化してメラミンを形成する生成物と一緒に酸化性一次中間体及びカップラーの混合物よりなる酸化性染めプレカーサーを含むことができる。これらの組成物により、染めプレカーサーは、毛に浸透せしめられ、毛の色は、酸化組成物もシャンプーとして機能するように界面活性剤を含むことのできる組成物中の他の反応剤による処理により発する。本発明の実施で使用される酸化性染めプレカーサーの量は、従来の酸化剤毛染組成物で利用されるのと大体同じであろう。着色に有効な量は、上記のように、選択された反応剤及び他のファクターにより変化するだろう。量は、過酸化水素を含む従来の酸化剤組成物により使用されているものから大して変化しないので、当業者は、使用されるべき毛染め剤プレカーサーの量を選択するのに困ることはないだろう。一般に、プレカーサーは、約0.1-10%、好ましくは0.5-5%の量で存在するだろう。

【0011】当業者は、上記の種々の成分に関する%が、それらが混合されそして毛に適用されるとき、組成物中の成分の量に関することを理解するだろう。種々の成分は、組成物が混合されそして得られた混合物が毛に適用されるとき、混合物が上記の量で種々の反応剤を含むように、適切な量で選択された成分をそれぞれ含む別々の組成物として製造できる。この記述から明らかなように、別々の組成物は、同時よりむしろ次々に毛に適用される。最も酸化性の染め剤では、酸化剤は、別に使用のために処方されて、使用直前又はそれが使用されるとき、他の成分と混合物を形成するだろう。これは、実施例にさらに詳しく説明される。従って、本発明の製品は、水性組成物の二つの別々のユニットを含むパッケー

10

20

30

40

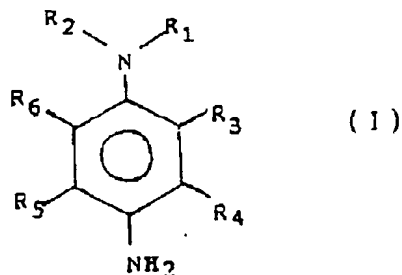
50

ジよりなり、一つは酸化剤を含み、他は選択された金属塩、キレート又はこれらの混合物と一緒に酸化性染めプレカーサーを含む。本発明の実施で使用する二三の包装の可能性及び二三の異なる組成物が存在することは、明らかであろう。本発明の重要な市販の組成物は、酸化剤及びシャンプーとして両者の機能を果たすものが含まれる。これらの組成物は、酸化段階が酸化性染めプレカーサーによる毛の処理後に行われる。組成物は、酸化剤、さらに毛の洗浄効果を達成するのに十分な界面活性剤を含むだろう。それは、又金属塩キレート又は混合物

【0012】界面活性剤は、シャンプーに通常使用される任意の広範囲のアニオン性、カチオン性又は非イオン性の界面活性剤から選択できる。それらは、例えば、ナトリウムラウリルサルフェート、アンモニウムラウリルサルフェート、イソセテック-20、ラノリンリノレート、ポリソルベート-20及びPPG-10ラノリンアルコールエーテル (CTFA Dictionary Nomenclature) を含む。これらの組成物は、それらが1段階で酸化反応及び毛の洗浄を生じさせるので、特に重要である。毛の着色のために従来の酸化組成物と使用される任意の従来の酸化可能な一次中間体及びカップリング剤は、本発明の組成物に使用できて、広範囲の色合い及び濃淡を達成できる。多数のこれら一次中間体は周知であり、例えば、式

【0013】

【化1】



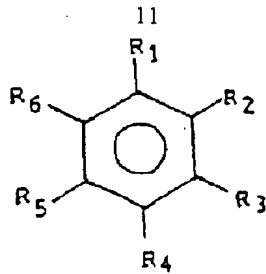
【0014】(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、同一か又は異なり、水素、 $C_1-C_6$ 低級アルキル基、1個以上のヒドロキシ基又はメトキシ、置換アミノ、メチルスルホニルアミノ又はアミノカルボニル基により置換された $C_1-C_6$ 低級アルキル基、フルフリル基、又は任意にアミノ基により置換されていてもよいフェニル基であり、 $R_3$ 及び $R_6$ は、互いに独立して、水素、 $C_1-C_6$ 低級アルコキシ基、ハロゲン例えば塩素、 $C_1-C_6$ 低級アルキル基又は1個以上のヒドロキシ基により置換された $C_1-C_6$ 低級アルキル基であり、そして $R_4$ 及び $R_5$ は、互いに独立して、水素、 $C_1-C_6$ 低級アルコキシ基、 $C_1-C_6$ 低級アルキル基、ハロゲン例えば塩

素、並びに無機或は有機の酸、 $N, N'$ -ジフェニルアルキレンジアミン (フェニル基はパラの位置でOH又は任意に $C_1-C_6$ アルキル基により置換されていてもよいアミノ基により置換されている) とのそれらの塩を表し、アルキレン基により結合されたアミノ基は、 $C_1-C_6$ アルキル、 $C_1-C_6$ ヒドロキシアルキル又は $C_1-C_6$ アミノアルキル、パラアミノフェノール、オルトフェニレンジアミン及び置換された芳香族複素環式化合物により置換されていることができる。好ましくは、 $R$ 基の2個以下が、特定の化合物で水素以外である。式(1)の有用な化合物の中で、 $p$ -フェニレンジアミン、2-メチル- $p$ -フェニレンジアミン、2-メトキシ- $p$ -フェニレンジアミン、2-クロロ- $N$ -メチル- $p$ -フェニレンジアミン、 $N$ -フルフリル- $p$ -フェニレンジアミン、3-メトキシ- $N^1$ -メチル- $p$ -フェニレンジアミン、2-クロロ- $p$ -フェニレンジアミン、 $N$ -メチル- $p$ -フェニレンジアミン、2,3-ジメチル- $p$ -フェニレンジアミン、3-クロロ- $N^1$ -メチル- $p$ -フェニレンジアミン、3-メチル- $N^1$ -メチル- $p$ -フェニレンジアミン、2-[ $N$ -エチル- $N$ -(4-アミノ-3-メチル)フェニル]アミノ-5-メチル- $N^1$ -エチル- $N^1$ -(メチルスルフォニルアミノエチル)- $p$ -フェニレンジアミン、 $N$ -(2-メトキシエチル)- $p$ -フェニレンジアミン、2,6-ジメチル- $p$ -フェニレンジアミン、 $N$ 、 $N$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)- $p$ -フェニレンジアミンである。 $N, N^1$ -ジフェニルアルキレンジアミンは、例えば $N, N^1$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)- $N, N^1$ -ビス( $p$ -アミノフェニル)エチレンジアミンを含む。酸とのそれらの塩例えば塩酸塩、硫酸塩又は硫酸塩も適している。オルト一次中間体の中で、 $o$ -アミノフェノール、5-クロロ- $o$ -アミノフェノール及びオルトフェニレンジアミンが好ましい。

【0015】複素環式一次中間体の中で、本発明によれば、2,3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、2-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-5-アミノピリジン、2-メチルアミノ-3-アミノ-6-メトキシピリジン、2,5-ジアミノピリジン、2-ヒドロキシエチルアミノ-5-アミノピリジン及び2-[ $N, N$ -ビス(ヒドロキシエチル)]アミノ-5-アミノピリジンを使用するのが好ましい。さらに特に好ましい一次中間体は、 $p$ -フェニレンジアミン、2-メチル- $p$ -フェニレンジアミン、 $N$ -(2-メトキシエチル)- $p$ -フェニレンジアミン、 $N, N$ -ビス(2-ヒドロキシエチル)- $p$ -フェニレンジアミン及び $p$ -アミノフェノールである。カップラー又は着色修飾剤の中で、特に式

【0016】

【化2】



【0017】に相当する化合物を挙げることかできる。式中、 $R_1$ は、ヒドロキシであるか又は1個以上の $C_1-C_6$ ヒドロキシアルキル基により置換されることのできるアミノ基を示し、 $R_3$ 及び $R_5$ は、互いに独立して、水素、ヒドロキシ基、任意に $C_1-C_6$ 低級ヒドロキシアルキル基又は $C_1-C_6$ 低級アルキル基により置換されていてもよいアミノ基を示し、そして $R_2$ 、 $R_4$ 及び $R_6$ は、水素原子又は $C_1-C_6$ アルコキシ基、ヒドロキシアルコキシ基又は $C_1-C_6$ 低級アルキル基を示し、 $R_3$ 及び $R_4$ はともにメチレンジオキシ基を形成できる。好適なカップラーの中で、2-メトキシ-5-アミノフェノール、2-メトキシ-5-[N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]フェノール、1、3-ジアミノ-2、6-ジメトキシベンゼン、2-メトキシ-1-(N-メチルアミノ)-4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-アミノベンゼン、1、5-ジアミノ-2-メトキシベンゼン、1、5-ジアミノ-2、4-ジメトキシベンゼン、2、6-ジメトキシ-3-(2-ヒドロキシエチル)アミノフェノール、2、6-ジメチル-3-アミノフェノール、4-エトキシ-3-[N,N-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)]アニリン、2-(2、4-ジアミノフェノキシ)エタノール、4-メトキシ-3-ヒドロキシエチルアミノアニリン、4、5-メチレンジオキシ-2-メトキシフェノール、5-アミノ-2-メチルフェノール、4、5-メチレンジオキシ-2-メトキシアニリン、3-アミノフェノール、1、3-ジヒドロキシベンゼン、4-(ヒドロキシエトキシ)-1、3-フェニレンジアミン、2、4-(ジヒドロキシエトキシ)-1、5-フェニレンジアミン、1、3-フェニレンジアミン、2-メチル-1、3-ジヒドロキシベンゼン、さらにナフタレン及びアミノナフタレンのモノ又はポリヒドロキシ化誘導体、ピラゾロン及びベンゾモルホリンが挙げられる。他の好適なカップラーは、6-アミノベンゾモルホリン、1-アミノ-7-ナフトール、6-ヒドロキシベンゾモルホリン、1-

12

ナフトール、1、3-ジヒドロキシナフタレン及び1、2-ジヒドロキシベンゼンである。複素環式カップラーの中で、2、6-ジヒドロキシピリジン、2、6-ジアミノピリジン、2-アミノ-4-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリジン、2-アミノ-6-ヒドロキシピリジンなどが挙げられる。又1個又は両方のアミノ基のアミノ窒素が $C_1-C_6$ アルキル基例えばメチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソ又は第二級-ブチル、ペンチル、第二級-ペンチル、ネオペンチル、第三級-ブチル、ヘキシル、3-メチル-ペンチル又は4-メチル-ペンチル基によりモノ-又はジ置換された2、6-ジアミノアルキルピリジンの他の誘導体も含む。2-アミノ-4-ヒドロキシ-又は2-ヒドロキシ-4-アミノ-ピリジンの何れかのアミノ基は、又窒素原子上のモノ-又はジ- $C_1-C_6$ アルキル化を有する。

【0018】2、6-ジアミノ-又は4-アミノ-2-ヒドロキシ-又は2-アミノ-4-ヒドロキシ-ピリジンの窒素は、又単独で又は二つでの何れかで、1-6の炭素の長さを有するアルコキシ置換基により誘導体化され、特に、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、5-ヒドロキシペンチル、6-ヒドロキシヘキシル、2-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシペンチル、2-ヒドロキシヘキシル、3-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシペンチル、2-ヒドロキシヘキシル、4-ヒドロキシペンチル及び5-ヒドロキシペンチル基が挙げられる。置換された1、2-ジヒドロキシベンゼンの中で、4-メチル-1、2-ジヒドロキシベンゼン及び3-メトキシ-1、2-ジヒドロキシベンゼンが特に好ましい。アミノヒドロキシベンゼンは、特に、2-アミノ-4-メトキシフェノール、2-アミノフェノール、2、4-ジメトキシ-5-アミノ-1-ヒドロキシベンゼン、5-アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノ-フェノール、3-アミノ-4-メチルフェノール及びそれらの塩から選ばれる。好適なトリアミノベンゼンの例として、1、5-ジアミノ-2-メチル-4-(p-ヒドロキシフェニル)アミノベンゼン及びその塩が挙げられる。以下の表1は、本発明で使用される好ましい一次中間体及びカップラーのあるものをリストしている。

【0019】

【表1】



一次中間体	p-フェニレンジアミン
	p-アミノフェノール
	o-アミノフェノール
	N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-フェニレンジアミン
	2, 5-ジアミノピリジン
	2, 5-トルエンジアミン
カップラー	レゾルシノール
	m-アミノフェノール
	1-ナフトール
	5-アミノ-o-クレゾール
	2-メチルレゾルシノール
	2, 4-ジヒドロキシエトキシ-1, 5-フェニレンジアミン
	m-フェニレンジアミン

【0020】本発明で使用する自動酸化性染め剤は、1、2、4-トリヒドロキシベンゼン、2、5-ジアミノアニソールを含む。本発明の方法に従って毛を染めるのに有用なメラニンプレカーサーは、DHI及びそのアナログを含む。本発明の実施で使用する染め剤の全ては、従来から使用させているものであり良く知られている。しかし、これは、本発明の制限とみなしてはならない。本発明で使用する金属塩は、塩例えば水溶性の銅(第一銅及び第二銅)、鉄(第一鉄及び第二鉄)、マンガ及びコバルトの塩を含む。これらの塩のキレートも又使用できる。もしこれらのキレートが使用されるならば、塩それ自体は、それがキレート剤により可溶化される限り溶解する必要はない。毛に適用されるとき組成物中の塩又はキレートの量は、0.001-10%、好ましくは0.01-2%である。化粧品組成物で通常使用される任意の多数の無害なキレート剤が、本発明で利用できる。これらは、単に例示すれば、エチレンジアミン四酢酸及びその種々の塩、並びにアスコルビン酸、琥珀酸、ジピリジル、酒石酸、トリス-ヒドロキシメチルアミノメタン、くえん酸及び2、4-ペンタンジオンを含む。キレート剤は、これが溶液中に金属性イオンを保持するので、本発明で使用する好ましい触媒である。金属性塩は、高いpH値で水酸化物として、又は或る緩衝剤例えば磷酸塩緩衝剤の陰イオンによる塩として溶液から沈殿する。酸化性毛染め組成物に通常使用される周知の従来の添加物例えばシッケナー、界面活性剤、抗酸化剤及び香料は、本発明の組成物に含むことができる。これら組成物は、好ましくは溶液であるが、それらは、エマルジョン、懸濁物、ローション又はゲルの形である。

【0021】本発明の染め組成物に使用される界面活性剤は、アニオン性、非イオン性、カチオン性又は両性イオン性のものである。種々のタイプの界面活性剤の例として、高級アルキルベンゼンスルホネート、アルキルナフタレンスルホネート、アルコールと多塩基酸とのスルホン化エステル、タウレート、脂肪族アルコールスルホ

ネート、枝分れ鎖又は第二級アルコールのスルホネート、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、脂肪酸又は脂肪酸混合物の塩、N-オキシアルキル化脂肪酸アルカノールアミドなどが挙げられる。特定の界面活性剤の例は、ナトリウムラウリルサルフェート、ポリオキシエチレンラウリルエステル、ミリスチルサルフェート、グリセリルモノステアレート、トリエタノールアミンオレエート、パルミチックメチルタウリンのナトリウム塩、セチルピリジニウムクロリド、ラルリルスルホネート、ミリスチルスルホネート、ラウリックジエタノールアミド、ポリオキシエチレンステアレート、エトキシ化オレオイルジエタノールアミド、水素化タローのポリエチレングリコールアミド、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ドデシルベンゼンナトリウムスルホネート、p-ドデシルベンゼンスルホネートのトリエタノールアミン塩、ノニルナフタレンナトリウムスルホネート、ジオクチルナトリウムスルホサクシネート、ナトリウムN-メチル-N-オレオイルタウレート、ナトリウムイソチオネートのオレイン酸エステル、ナトリウムドデシルスルホネート及び3-ジエチルトリデカノール-6-スルホネートなどを含む。界面活性剤の量は、広範囲例えば約0.05-30%そして好ましくは約0.10-10%にわたって変化できる。濃厚化剤は、又本発明の染め組成物に配合できる。シッケナーは、毛染めに通常使用されるものの1種又は数種でありうる。これらは、アルギン酸ナトリウム又はアラビアガム、又はセルロース誘導体例えばメチルセルロース例えばMethocel 60HG、又はカルボキシメチルセルロース、又はヒドロキシエチルセルロース例えばCellulosize QP-40又はアクリル重合体例えばポリアクリル酸ナトリウム塩、又は無機シッケナー例えばベントナイトのような製品により例示される。シッケナー剤の量は、又20%までのような広範囲にわたって変化できる。元来、それは、約0.5-5%に及ぶだろう。組成物の粘度は、約1-約100000cpに

及ぶ。代表的なローション処方では、組成物の粘度は、約100-10000cpである。

【0022】本発明の染め組成物に抗酸化剤を配合することも有用である。従来の技術に知られている多数の抗酸化剤は、この目的に有用であろう。これらの中で、無機亜硫酸塩例えば亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸及び他のメルカプタン、ブチル化ヒドロキシトルエン、ジチオ酸ナトリウム、種々の形のアスコルビン酸及びその誘導体例えばアスコルビン酸ナトリウム、エリトルビン酸、パルミチン酸アスコルビル、ラウリン酸アスコルビルなどを挙げることができる。使用される抗酸化剤の量は、かなり変化できる。しかし、濃度は、一般に、約1%まで、概して0.001-1%であろう。本発明の水溶性染め組成物は、毛染めの技術で使用されている従来の方法により製造できる。それ故、それらは、選択された媒体に適切な混合により成分を溶解又は懸濁することにより製造できる。製造は、外界温度即ち20-35℃で生ずるが、溶解性及び製造の速度は、高温例えば40-100℃を利用して増大することができる。米国特許第5032138号におけるような金属塩、又はキレートを含まない同様な組成物に比べて、本発明の組成物の特別な利点は、それらが所望のカラートーンをヒトの毛に与える早さである。この特徴は、顧客の回転率が重要な経済上のファクターである大きなビューティーサロンにとり特別に興味がある。それは、又染め剤が個人的に又は職業的に適用されるにせよ、個人の使用者に重要である。当業者は、本発明の組成物の成分が、本質的に同時に、即ち各成分がその所望の効果を有するように十分に短い時間内に、染められるべき毛に適用されるが、それらが二三の交互の順序の任意のもので適用できることを理解するだろう。例えば、毛は、水性の組成物、金属塩又はキレートを含む第一のもの、染め剤を含む第二のもの、そして酸化剤を含む第三のものにより次々に処理できる。別に、染め剤及び酸化剤は、第二の組成物に組み合わされる。処理の順序の他の変化は可能である。全ては、本発明の範囲内に含まれる。

#### 【0023】

【実施例】以下の実施例は、本発明の例示である。それらは、本発明の組成物に似ているが、金属塩又はキレートを含まずそして毛に同じ色の強度を有するために長い染め時間を要する米国特許第5032138号の組成物

より、本発明の組成物の利点を説明する。さらに、金属触媒の使用は、少量の酸化剤の使用を可能にする。実施例中の三刺激値は、当業者に周知のやり方により得られる標準のハンター色度の値である。記録された値は、毛染め方法で有用に使用されるべき本発明の組成物の能力を明らかにする。ハンター三刺激系において、Lは、明るさ及び暗さ、即ち髪の毛の房の色の深さの目安である。Lの値が低ければ低いほど、色は暗くなる。Lの値の減少は、髪の毛の房の暗さを示す。漂白されそしてブレンドされた未漂白、未染色の毛の場合、Lの低下は、髪の毛上の毛染め剤の沈着を示す。aの値は、毛の色の緑又は赤さの目安である。aの値が増大すると、毛は、さらに顕著な赤い色調を有する。値が低下することは、緑がかった色合いを生ずることになる。b値は、黄色及び青色の目安である。b値が大きいと、毛の黄色が増すことを意味する。実施例で使用された種々の緩衝液は、以下のようにして製造された。

A：pH7の緩衝液は、82.3mLの0.2M磷酸ナトリウム二塩基性溶液及び17.7mLの0.1Mくえん酸塩溶液を混合することにより製造した。

B：pH8のトリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン緩衝液は、15.9mLの0.2Mの塩基と10mLの0.2M塩酸とを合わせることににより製造した。最後の容積は、蒸留水により50mLに調節した。

C：pH9のトリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン緩衝液は、50mLの0.2Mの塩基と10mLの0.2M塩酸とを合わせることににより製造した。最後の容積は、蒸留水により100mLに調節した。

#### 【0024】実施例 1

ブレンドされた未漂白、未染色の髪の毛の房を、表2で示される1%金属塩溶液の一つに5分間浸漬した。それは、次に洗浄され、さらに5分間以下の染め組成物により処理された。p-フェニレンジアミン0.11%、5-アミノ-ο-クレゾール0.14%、亜塩素酸ナトリウム1.25%、エタノール（95%）12.5%、緩衝液Cを加えて100%。染められた毛の房をシャンプーし、水により洗浄した。コントロールとして、毛を20分間同じ染め組成物により処理したが、金属イオンの前処理を行わなかった。結果は、表2に示される。

#### 【0025】

【表2】

触媒	L	a	b
コントロール	19.8	5.2	1.6
FeCl <sub>3</sub>	19.1	6.0	1.4
CuSO <sub>4</sub>	17.2	4.3	1.2
FeSO <sub>4</sub>	16.5	4.4	0.8
AlCl <sub>3</sub>	13.9	5.0	3.2

【0026】僅か10分間処理されただけでも、銅及び鉄の塩は、20分間処理されたコントロールより濃い毛

の色を与えた。一方、その使用がドイツ特許第2028818号に開示されているアルミニウム塩は、有効でな

いことが分った。

#### 【0027】実施例 2

ブレンドされた未漂白、未染色の髪の毛の房を、5分間表3にリストされた金属塩を含む以下の組成物により処理し、シャンプーし、そして洗浄した。毛が赤紫色になった。コントロールの実験として、金属塩は使用されず、髪の毛の房は、20分間染められた。p-フェニレ

触媒	L	a	b
コントロール	21.4	5.0	2.8
FeCl <sub>3</sub>	20.2	3.8	2.0
CuSO <sub>4</sub>	21.1	4.1	1.9
FeSO <sub>4</sub>	21.0	3.8	2.2
AlCl <sub>3</sub>	26.5	2.1	4.8

【0029】鉄及び銅の塩が、染め助剤として有効であったことは明らかである。アルミニウム塩はそうではなかった。

#### 【0030】実施例 3

ピードモントの髪の毛の房を以下の組成物により処理した。N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン二塩酸塩0.368%、5-アミノ-2-メチルフェノール0.165%、EDTA四ナトリウム塩0.1%、塩化第二鉄六水和物0.15%、エタノール12.5%、亜塩素酸ナトリウム0.5%、緩衝液Cを加えて100.0%。毛は、5分後、シャンプーされ、水で洗浄された。毛は紫色になった。

#### 【0031】実施例 4

方法	L	a	b
コントロール(5分)	29.4	0.6	6.8
金属触媒化	24.6	1.5	6.7

#### 【0033】実施例 5

ブレンドされた未漂白、未染色の髪の毛の房を、以下の組成物により5分間処理した。p-アミノフェノール0.25%、m-アミノフェノール0.26%、酢酸コバルト4H<sub>2</sub>O 0.05%、亜塩素酸ナトリウム(80%)1.00%、エタノール(95%)12.5%、緩衝液Cを加えて100.0%。染められた毛を次にシ

方法	L	a	b
触媒化	15.1	1.0	5.2
コントロール	26.8	0.8	5.2

#### 【0035】実施例 6

ブレンドされた未漂白、未染色の髪の毛の房を、以下の組成物により5分間処理した。p-フェニレンジアミン0.135%、レゾルシノール0.147%、塩化マンガ0.05%、亜塩素酸ナトリウム(80%)0.50%、エタノール(95%)12.5%、緩衝液Cを加えて100.0%。染められた毛を次にシャンプーし、

ンジアミン0.11%、5-アミノ-ο-クレゾール0.14%、亜塩素酸ナトリウム1.25%、金属塩0.15%、EDTA二ナトリウム塩0.1%、エタノール(95%)12.5%、緩衝液Cを加えて100%。結果は、以下の表3に示される。

#### 【0028】

【表3】

ブレンドされた未漂白、未染色の髪の毛の房を、以下の組成物により処理した。p-アミノフェノール0.136%、m-アミノフェノール0.146%、EDTA四ナトリウム塩0.1%、塩化第二鉄六水和物0.15%、エタノール12.5%、亜塩素酸ナトリウム0.5%、緩衝液Cを加えて100.0%。毛を5分後シャンプーし、洗浄した。毛は、金色がかった褐色に染まった。もし塩化第二鉄が上記の組成物に使用されなかったならば、それは、5分で毛に未漂白、未染色がかった褐色の色を与えた。2種の見本の三刺激値は、以下に記録される。

#### 【0032】

【表4】

シャンプーし、水により洗浄した。コントロールの実験において、酢酸コバルトは、上記の組成物で使用されなかった。2種の見本の三刺激値は、金属塩を含む溶液が、コントロールより濃い色(即ち小さいL値)を与えることを立証する。

#### 【0034】

【表5】

水により洗浄した。コントロールの実験において、塩化マンガンは上記の組成物に使用されなかった。2種の見本の三刺激値は、金属塩を含む溶液が、コントロールより濃い色(即ち小さいL値)を与えることを立証する。

#### 【0036】

【表6】

方法	L	a	b
触媒化	25.5	0.6	5.3
コントロール	29.0	0.4	5.1

【0037】以下の実施例7及び8は、鉛、亜鉛及びアルミニウムの塩に比べて、本発明の金属塩の触媒的活性の差を説明する。これらの前者の塩は、過酸化水素染め系では良い触媒であるが、それらは、本発明では効果がない。

#### 【0038】実施例 7

ブレンドされた未漂白、未染色の毛を、先ず5分間酢酸鉛の1%水溶液により予備処理した。この予備処理された毛を、次にさらに5分間組成物A又はBの何れかに浸漬した。コントロールの見本は、5分間、金属イオンの予備処理なしに、溶液A又はBの何れかにより毛を処理することにより、作られた。

溶液A：p-フェニレンジアミン0.108%、5-ア

ミノ-ο-クレゾール0.17%、亜塩素酸ナトリウム(80%)0.50%、エタノール(95%)6.25%、緩衝液Cを加えて100.0%。

溶液B：p-フェニレンジアミン0.108%、5-アミノ-ο-クレゾール0.17%、過酸化水素(6%)

50.0%、エタノール(95%)6.25%、緩衝液Cを加えて100.0%。染められた毛は、シャンプーされ、そして水により洗浄された。以下の三刺激値は、鉛が過酸化水素系でのみ毛について色の強度を増すことを示す。

【0039】

【表7】

		L	a	b
溶液A	触媒化	29.9	1.2	5.3
	コントロール	29.4	1.4	5.2
溶液B	触媒化	21.3	3.0	3.1
	コントロール	23.6	4.1	2.7

#### 【0040】実施例 8

毛染め溶液を、以下に従って製造した。p-フェニレンジアミン0.35%、5-アミノ-2-メチルフェノール0.4%、プロピレングリコール10.0%、EDTA四ナトリウム塩0.3%、亜硫酸ナトリウム0.6%、亜塩素酸ナトリウム0.75%、金属触媒0.04

%、緩衝液Cを加えて100.0%。上記の溶液を使用して、5分間ブレンドされた未漂白、未染色の毛を処理し、染めた毛の房をシャンプーし、水により十分に洗浄した。染めた見本の三刺激値は、以下の表に示される。

【0041】

【表8】

	L	a	b
なし	23.0	4.5	2.9
FeSO <sub>4</sub>	20.2	4.2	1.6
ZnSO <sub>4</sub>	23.6	4.9	3.0

#### 【0042】実施例 9

ブレンドされた未漂白、未染色の髪の毛の房を、以下の組成物により5分間処理した。p-フェニレンジアミン0.25%、m-アミノフェノール0.26%、酢酸コバルト4H<sub>2</sub>O 0.05%、亜塩素酸ナトリウム(80%)1.00%、エタノール(95%)12.5%、緩衝液Bを加えて100.0%。染められた毛を次にシ

ャンプーし、水により洗浄した。コントロールの毛の房は、5分間コバルト塩を含まない上記の溶液により毛を染めることにより製造された。以下の三刺激値は、触媒化された系が毛に、より濃い色を与えることを示す。

【0043】

【表9】

	L	a	b
触媒化	23.5	1.6	4.5
コントロール	24.9	0.8	4.5

#### 【0044】実施例 10

ブレンドされた未漂白、未染色の髪の毛の房を、以下の組成物により5分間処理した。p-フェニレンジアミン0.325%、m-アミノフェノール0.33%、硫酸

第一鉄7H<sub>2</sub>O 0.025%、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.30%、亜塩素酸ナトリウム(80%)1.00%、エタノール(95%)12.5%、緩衝液Aを加えて100.0%。染められた毛を次にシ

21

ンブーし、水により洗浄した。コントロールの毛の房は、5分間鉄塩を含まない上記の溶液により毛を染めることにより製造された。以下の三刺激値は、触媒化され

	L	a	b
触媒化	17.4	1.7	2.0
コントロール	21.9	0.8	4.2

#### 【0046】実施例 11

ブレンドされた未漂白、未染色の髪の毛の房を、以下の組成物により5分間処理した。p-フェニレンジアミン 0.136%、m-アミノフェノール0.146%、塩化第一鉄0.15%、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.10%、亜塩素酸ナトリウム(80%)0.60%、エタノール(95%)12.5%、緩衝液Aを加え

た系が毛に、より濃い色を与えることを示す。

【0045】

【表10】

て100.0%。染められた毛を次にシャンプーし、水により洗浄した。コントロールの毛の房は、5分間鉄塩を含まない上記の溶液により毛を染めることにより製造された。以下の三刺激値は、触媒化された系が毛に、より濃い色を与えることを示す。

【0047】

【表11】

	L	a	b
触媒化	24.6	1.5	6.7
コントロール	29.4	0.6	6.8

#### 【0048】実施例 12

ブレンドされた未漂白、未染色の髪の毛の房を、以下の組成物により5分間処理した。p-フェニレンジアミン 0.2954%、レゾルシノール0.3225%、硫酸第一鉄7H<sub>2</sub>O 0.050%、ビビリジル0.08%、亜塩素酸ナトリウム(80%)1.00%、エタノール(95%)12.5%、緩衝液Cを加えて100.

0%。染められた毛を次にシャンプーし、水により洗浄した。コントロールの毛の房は、5分間鉄塩を含まない上記の溶液により毛を染めることにより製造された。以下の三刺激値は、触媒化された系が毛に、より濃い色を与えることを示す。

【0049】

【表12】

	L	a	b
触媒化	25.2	0.6	5.0
コントロール	26.5	0.6	5.2

#### 【0050】実施例 13

ブレンドされた未漂白、未染色の髪の毛の房を、以下の組成物により5分間処理した。p-フェニレンジアミン 0.295%、レゾルシノール0.3225%、アセチルアセトン酸第一鉄0.050%、亜塩素酸ナトリウム(80%)1.00%、エタノール(95%)12.5%、緩衝液Cを加えて100.0%。染められた毛を次

30 にシャンプーし、水により洗浄した。コントロールの毛の房は、5分間鉄塩を含まない上記の溶液により毛を染めることにより製造された。以下の三刺激値は、触媒化された系が毛に、より濃い色を与えることを示す。

【0051】

【表13】

	L	a	b
触媒化	25.4	0.9	5.2
コントロール	26.5	0.6	5.2

#### 【0052】実施例 14

組成物は、2部の溶液1及び1部の溶液2を混合することにより製造された。この組成物は、ブレンドされた未漂白、未染色の毛を5分間処理するのに使用された。

溶液1：ナトリウムラウリルスルフェート15.0%、セチルアルコール2.0%、ノノキシノール6.0%、オレイン酸13.0%、オクトキシノール112.0%、ラウラミドDEA3.0%、プロピレングリコール10.0%、カルビタール4.0%、AMP4.0%、イソプロピルアルコール9.0%、p-フェニレンジア

ミン0.5%、m-アミノフェノール0.51%、アセチルアセトン酸第二鉄0.1%、水を加えて100%。溶液2：亜塩素酸ナトリウム4.0%、水を加えて100.0%。淡褐色の色が、シャンプー後毛に付与された。

#### 【0053】実施例 15

毛は、又金属塩及び染め剤中間体の組合せにより予備処理され、そして亜塩素酸塩溶液中で浸漬される。これは、又染め剤中間体及び亜塩素酸ナトリウムの両者を含む溶液中に5分間浸漬することにより染められるコント

ロールより毛に強い色を生ずる。溶液Aは、5分間ブレンドされた未漂白、未染色の毛を処理するのに先ず使用された。毛は、水により簡単に洗浄され、吸いにとって乾燥され、そしてさらに5分間溶液B中に保持して淡褐色の色を得た。

溶液A：p-フェニレンジアミン0.33%、m-アミノフェノール0.34%、硫酸銅 $5\text{H}_2\text{O}$  0.13%、モノエタノールアミンを加えてpH=9、水を加え

	L	a	b
触媒化	24.5	1.4	4.5
コントロール	26.8	0.8	5.2

【0055】同様に、毛は、先ず染める前に好適な金属塩溶液により処理された。全ての場合に、コントロールより濃い色が毛に得られた。

#### 【0056】実施例 16

ブレンドされた未染色、未漂白の毛を、先ず5分間硫酸第一鉄の1%溶液に浸漬した。毛の房を水により簡単に洗浄し、次にさらに20分間次の染め組成物により処理した。p-フェニレンジアミン0.108%、5-アミノ-2-メチルフェノール0.135%、エタノール1

方法	L	a	b
触媒化	21.7	6.0	3.1
コントロール	16.5	4.4	0.8

#### 【0058】実施例 17

ブレンドされた未染色、未漂白の毛の見本は、先ず5分間硫酸銅の1%アルカリ溶液に浸漬された。房は、水により簡単に洗浄され、次にさらに20分間以下の染め組成物により処理された。p-フェニレンジアミン0.108%、5-アミノ-2-メチルフェノール0.135%、エタノール12.5%、亜塩素酸ナトリウム0.6

方法	L	a	b
コントロール(20分)	22.6	6.0	3.2
金属予備処理	17.2	4.3	1.2

#### 【0060】実施例 18

ブレンドされた未染色、未漂白の毛の房を、15分間2-メチル-DHI(1%)、i-PrOH(12%)及び緩衝液Cを含む溶液により処理した。毛を水により簡単に洗浄し、次に以下の組成物により短い後処理(2分)に曝した。亜塩素酸ナトリウム1.00%、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.02%、 $\text{Na}_4\text{-EDTA}$  0.3%、燐酸塩緩衝液(pH7)を加えて100.0%。染められた毛を洗浄し、シャンプーし、乾燥した。毛の色は、中間の褐色から濃褐色であった。ハンター三刺激値は、 $L=24.8$ 、 $a=1.1$ 、 $b=2.9$ であった。もし触媒( $\text{FeSO}_4$ 及び $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ )が使用されず他は同じ処理ならば、ハンター三刺激値は、 $L=2$

て100.0%。

溶液B：亜塩素酸ナトリウム1.33%、緩衝液Cを加えて100.0%。コントロールの見本は、溶液Aが銅塩を含まない以外は溶液A及びBの等量の混合物により毛を処理することにより得られた。コントロールの見本の弱い色は、明らかであった。

【0054】

【表14】

2.5%、亜塩素酸ナトリウム0.625%、緩衝液Bを加えて100.0%。コントロールの見本は、金属塩の予備処理なしに上記の溶液により20分間ブレンドされた未染色、未漂白の毛を処理することにより得られた。金属塩予備処理法が、より優れていることは、表から明らかである。

【0057】

【表15】

25%、緩衝液Bを加えて100.0%。コントロールの見本は、金属塩の予備処理なしに上記の溶液により20分間ブレンドされた未染色、未漂白の毛を染めることにより得られた。金属塩予備処理法が、より優れていることは、表から明らかである。

【0059】

【表16】

7.7、 $a=0.8$ 、 $b=4.4$ であり、色は、白っぽい褐色であった。

#### 【0061】実施例 19

ブレンドされた未染色、未漂白の毛の房を、15分間5、6-ジヒドロキシインドリン臭化水素酸塩(1%)、i-PrOH(12%)及び緩衝液Cを含む溶液により処理した。毛を水により簡単に洗浄し、次に実施例18の組成物により短い後処理(2分)に曝した。染められた毛を洗浄し、シャンプーし、乾燥した。毛の色は、灰褐色であった。ハンター三刺激値は、 $L=22.3$ 、 $a=0.6$ 、 $b=3.0$ であった。もし触媒( $\text{FeSO}_4$ 及び $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ )が使用されず他は同じ処理ならば、ハンター三刺激値は、 $L=24.5$ 、 $a=$

0. 7、b=4. 1であり、色は、白っぽい褐色であった。

#### 【0062】実施例 20

ブレンドされた未染色、未漂白の毛の房を、15分間D HICA (1%)、i-PrOH (12%) 及び緩衝液Cを含む溶液により処理した。毛を水により簡単に洗浄し、次に実施例18の組成物により短い後処理(2分)に曝した。染められた毛を洗浄し、シャンプーし、乾燥した。毛の色は、濃灰色であった。ハンター三刺激値は、L=28. 4、a=0. 5、b=5. 2であった。もし触媒( $\text{FeSO}_4$ 及び $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ )が使用されず他は同じ処理ならば、ハンター三刺激値は、L=29. 3、a=0. 4、b=5. 3であり、色は、白っぽい褐色であった。

#### 【0063】実施例 21

ブレンドされた未染色、未漂白の毛の房を、15分間D HICA (0. 6%)、DHI (0. 4%)、i-PrOH (12%) 及び緩衝液Cを含む溶液により処理した。毛を水により簡単に洗浄し、次に実施例4の組成物により短い後処理(2分)に曝した。染められた毛を洗浄し、シャンプーし、乾燥した。毛の色は、濃い灰褐色であった。ハンター三刺激値は、L=23. 3、a=0. 7、b=2. 4であった。もし触媒( $\text{FeSO}_4$ 及び $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ )が使用されず他は同じ処理ならば、ハンター三刺激値は、L=26. 6、a=0. 7、b=3. 9であり、色は、濃いグレーであった。

#### 【0064】実施例 22

この実施例は、本発明の1段階染め法における亜塩素酸塩及び触媒の使用を立証する。ブレンドされた未染色、

未漂白の毛の房を、5分間以下の組成物により処理した。2-Me-DHI 1. 0%、亜塩素酸ナトリウム3. 0%、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0. 02%、 $\text{Na-EDTA}$  0. 3%、i-PrOH 12. 0%、磷酸塩緩衝液(pH7)を加えて100. 0%。染めた毛を洗浄し、シャンプーし、乾燥した。毛の色は、褐色であった。ハンター三刺激値は、L=24. 4、a=1. 7、b=3. 2であった。もし触媒( $\text{FeSO}_4$ 及び $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ )が使用されず他は同じ処理ならば、ハンター三刺激値は、L=28. 5、a=1. 1、b=5. 8であった。

#### 【0065】実施例 23

以下の組成物を製造し、10分間ブレンドされた未染色、未漂白の毛を処理するのに使用した。着色した見本は、シャンプーされそして水により洗浄された。この染めた見本をコントロールとした。p-フェニレンジアミン0. 325%、m-アミノフェノール0. 33%、エタノール(95%) 12. 5%、EDTA四ナトリウム塩0. 30%、亜塩素酸ナトリウム10. 0%、緩衝液Cを加えて100. 0%。0. 025%の $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び以下の表に示されるさらに少ない量の亜塩素酸塩をそれぞれ含む一連の追加の組成物を製造した。それぞれの溶液を使用して、コントロールと同じやり方を用いてブレンドされた未染色、未漂白の毛の別々の見本を処理した。触媒化した見本の色が、たとえより多い酸化剤をコントロールの実験に使用しても、コントロールより強力であったことは、明らかである。

#### 【0066】

【表17】

酸化剤の量	L	a	b
10. 0% (コントロール)	21. 0	0. 8	3. 9
7. 5%	16. 7	1. 9	2. 0
5. 0%	17. 8	2. 5	1. 8
2. 5%	15. 7	2. 3	1. 2
1. 0%	14. 1	2. 6	0. 8
0. 2%	17. 0	2. 4	1. 5

【0067】コントロールの見本は、10分間以下の溶液によりビードモントの毛を処理することにより製造された。染めた毛は、シャンプーされ、そして水により十分に洗浄された。4-アミノ- $\alpha$ -クレゾール0. 37%、5-アミノ- $\alpha$ -クレゾール0. 375%、エタノール(95%) 12. 5%、EDTA四ナトリウム塩0. 30%、亜塩素酸ナトリウム(80%) 5. 0%、

緩衝液Cを加えて100. 0%。実験の見本は、0. 025%の $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び表に示される量の亜塩素酸ナトリウムの添加を除いて、同じ組成物により同様に染色された。

#### 【0068】

【表18】

酸化剤の量	L	a	b
5.0% (コントロール)	45.2	7.3	16.8
4.0%	41.2	10.6	15.7
1.0%	42.0	12.2	16.5
0.5%	42.0	12.5	16.8
0.2%	40.9	14.7	17.7
0.0%	51.5	5.0	18.2

【0069】又、たとえそれらがコントロールより少ない量の酸化剤を含んでいても、より強力な色が、金属塩 10 を含む組成物により得られることは明らかである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ギュセッペ プロタ  
 イタリア国ナポリ 80127 ビア ギアチ  
 モ トマー 6

(72)発明者 ゴットフリード ウエンケ  
 アメリカ合衆国コネチカット州 06525  
 ウッドブリッジ カウ パス レーン 6